

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-339925

(43)公開日 平成11年(1999)12月10日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 T 13/20

識別記号

F I

H 0 1 T 13/20

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号

特願平10-144596

(22)出願日

平成10年(1998)5月26日

(71)出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72)発明者 西川 健一

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

(72)発明者 田中 穂

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日

本特殊陶業株式会社内

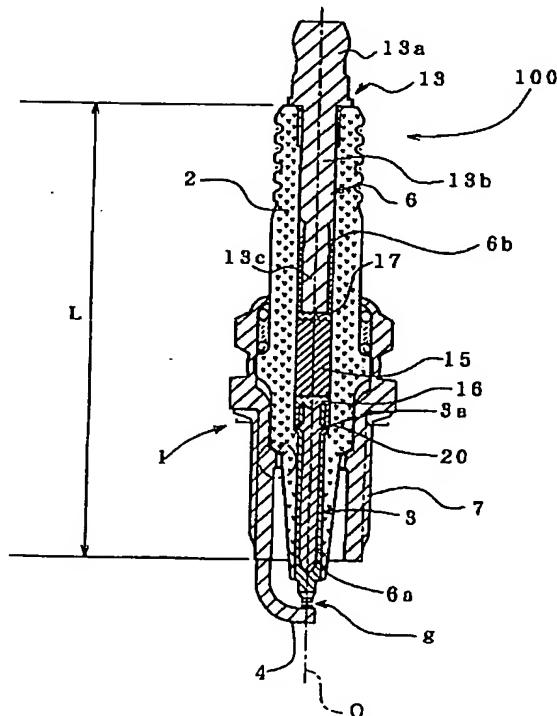
(74)代理人 弁理士 普原 正倫

(54)【発明の名称】スパークプラグ

(57)【要約】

【課題】導電性ガラスシール層と端子金具との接着力を高めることができ、ひいては端子金具の脱落や、導電性ガラスシール層との間の接合状態の劣化等の不具合を生じにくい構造を有したスパークプラグを提供する。

【解決手段】抵抗体入りスパークプラグ100は、絶縁体2の軸方向に形成された貫通孔6に対し、その一方の端部側に端子金具13が固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が固定されるとともに、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に導電性結合層17, 15, 16が配置されている。そして、端子金具13のシール部13cは、導電性ガラスシール層17を介して抵抗体15と接合されるとともに、その表層領域が、Zn, Sn, Pb, Rh, Pd, Pt, Cu, Au, Sb及びAgの1種又は2種以上を主体とする金属層とされる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において前記端子金具と前記中心電極との間に導電性結合層が配置され、

その導電性結合層は、少なくとも前記端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、前記端子金具は該導電性ガラスシール層と接触する部分の表層領域が、Zn、Sn、Pb、Rh、Pd、Pt、Cu、Au、Sb及びAgの1種又は2種以上を主体とする金属により構成される金属層とされていることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項2】 前記金属層は、その厚さが0.1μm以上となるように形成されている請求項1記載のスパークプラグ。

【請求項3】 絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において前記端子金具と前記中心電極との間に導電性結合層が配置され、

その導電性結合層は、少なくとも前記端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、前記端子金具は該導電性ガラスシール層と接触する部分の表層領域が、厚さ0.1μm以上の導電性又は半導体性の酸化物層とされていることを特徴とするスパークプラグ。

【請求項4】 前記酸化物層はNi系酸化物層である請求項3記載のスパークプラグ。

【請求項5】 絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において前記端子金具と前記中心電極との間に導電性結合層が配置され、

その導電性結合層は、少なくとも前記端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、その導電性ガラスシール層は金属とガラスの混合物にて構成されるとともに、Zn、Sb、Sn、Ag及びNiのうちの1種又は2種以上からなる補助金属成分を合計で0.1～1.0重量%含有することを特徴とするスパークプラグ。

【請求項6】 前記導電性ガラスシール層に含まれる金属成分は、前記補助金属成分を除いたものの残部がCu及びFeの少なくともいずれかを主体に構成されている請求項5記載のスパークプラグ。

【請求項7】 前記端子金具は、前記導電性ガラスシール層と接触する部分の表層領域が、Zn、Sn、Pb、Rh、Pd、Pt、Cu、Au、Sb及びAgの1種又は2種以上を主体とする金属又はBとPとのいずれかを含有するNi合金により構成される金属層、又は厚さ0.1μm以上の導電性又は半導体性の酸化物層とされ

ている請求項6記載のスパークプラグ。

【請求項8】 前記端子金具は、先端が前記導電性ガラスシール層中に没入された形態でこれと接触しており、かつ該先端部の外周面が実質的な平滑面とされている請求項1ないし7のいずれかに記載のスパークプラグ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は内燃機関に使用されるスパークプラグに関し、特に電波ノイズ発生防止用の抵抗体を組み込んだスパークプラグに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、上述のような抵抗体入りスパークプラグとして、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側から端子金具を挿入・固定し、同じく他方の端部側から中心電極を挿入・固定するとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に抵抗体を配置する構造のものが知られている。抵抗体はガラスとカーボンブラックあるいは金属等の導電性物質との混合物にて構成されるが、金属の含有量がそれほど高くないため、金属製の端子金具や中心電極との直接接合は困難な場合が多く、一般にはそれらの間に、比較的多量の金属とガラスとの混合物からなる導電性ガラスシール層を配して接合力を高めた構成が採用されている。

【0003】このような抵抗体入りスパークプラグは、次のようにして製造されている。まず、絶縁体の貫通孔に中心電極を挿入・固定した後、導電性ガラス粉末を充填し、次いで抵抗体組成物の原料粉末を充填し、さらに導電性ガラス粉末を再び充填し、最後に中心電極とは反対側から端子金具を圧入して組立体を作る。絶縁体の貫通孔内には、中心電極側から導電性ガラス粉末層、抵抗体組成物粉末層及び別の導電性ガラス粉末層が積層された形で形成される。この状態で、組立体を加熱炉内に搬入してガラス軟化点以上に加熱し、中心電極とは反対側から軸方向に端子金具を押し込むことにより各層は圧縮され、中心電極側の導電性ガラスシール層、抵抗体及び端子金具側の導電性ガラスシール層となり、端子金具及び中心電極がそれぞれ導電性ガラスシール層を介して抵抗体に接合された構造ができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで、上記のようにして抵抗体入りスパークプラグを製造する場合、その加熱・圧縮工程において端子金具の先端部は、加熱により軟化した導電性ガラス粉末層中に押し込まれ、最終的には導電性ガラスシール層中に該先端部が没入する形で接合される形となる。ここで、良好な接合状態を得るためにには、端子金具先端部の外周面と、絶縁体貫通孔の内面との隙間にも導電性ガラスシール層が十分に充填されることが重要である。しかしながら、上記隙間の大きさは概して小さく、軟化した導電性ガラスの流動性もそれほど高くないことから、ガラスの充填が不十分となるこ

とも多い。そのため、端子金具と導電性ガラスシール層との密着力が不足して、衝撃等が加わった際に端子金具が脱落したりする不具合を生ずる心配がある。また、スパークプラグに高電圧が繰り返し印加されるに伴い、端子金具と導電性ガラスシール層との接合状態が劣化しやすい問題もある。

【0005】そのため、一般に使用されているスパークプラグにおいては、導電性ガラスシール層との接合力を高めるため、これに没入させる端子金具先端部の外周面にねじ加工あるいはローレット状の溝付け加工を施し、導電性ガラスシール層との接合力をアンカー効果にて高める工夫がなされている。しかし、外周面にこのような加工を施した場合は、絶縁体との隙間への導電性ガラスの充填がますます困難となり、却って接合力が低下してしまうケースもある。

【0006】本発明の課題は、導電性ガラスシール層と端子金具との接合力を高めることができ、ひいては端子金具の脱落や、導電性ガラスシール層との間の接合状態の劣化等の不具合を生じにくく構造を有したスパークプラグを提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段及び作用・効果】上記課題を解決するために、本発明の請求項1のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に導電性結合層が配置され、その導電性結合層は、少なくとも端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、端子金具は該導電性ガラスシール層と接触する部分の表層領域が、Zn、Sn、Pb、Rh、Pd、Pt、Cu、Au、Sb及びAgの1種又は2種以上を主体とする金属により構成される金属層とされていることを特徴とする。なお、本明細書においては、元素名は主に元素記号により表示する。

【0008】上記請求項1のスパークプラグの構成では、端子金具の導電性ガラスシール層と接触する部分の表面に上記材質の金属層を形成することで、端子金具と導電性ガラスシール層との接合力が高められ、ひいては衝撃等が加わった場合に、端子金具の脱落等の不具合を生じにくくすることができる。また、スパークプラグに高電圧が繰り返し印加されても、端子金具と導電性ガラスシール層との接合状態の劣化が生じにくく。上記金属層形成により接合力が高められる理由としては、上記材質の金属層の形成により導電性ガラスシール層中のガラス材料部との濡れ性が改善されること等が考えられる。

【0009】導電性ガラスシール層は、その金属含有量が35～70重量%とすることができる。具体的には、その含有される金属成分は、Cu及びFeの少なくともいずれかを主体に構成することができる。金属含有量が

35重量%未満になると、該層の導電性が悪化し、端子金具との間の導通を十分に確保できなくなる場合がある。他方、金属含有量が70重量%を超えると、シール性が不十分となる場合がある。

【0010】上記金属層は、例えば電解メッキや無電解メッキ等の化学メッキ法により形成できる。また、真空蒸着、イオンプレーティングあるいはスパッタリング等の気相成膜法により形成してもよい。

【0011】金属層の厚さは、例えば0.1μm以上とするのがよい(請求項2)。該厚さが0.1μm未満になると、端子金具の導電性ガラスシール層との接合力を高める効果が十分に得られなくなる場合がある。該金属層の厚さは、より望ましくは1μm以上とするのがよい。なお、金属層の厚さが50μmを超えると、層厚増大に伴う接合力向上効果が顕著でなくなり、無駄なコスト上昇を招くので、該金属層の厚さは50μm以下の範囲で設定するのがよい。

【0012】次に、本発明の請求項3のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において

端子金具と中心電極との間に導電性結合層が配置され、その導電性結合層は、少なくとも前記端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、端子金具は該導電性ガラスシール層と接触する部分の表層領域が、厚さ0.1μm以上の導電性又は半導体性の酸化物層とされていることを特徴とする。

【0013】この場合も、請求項1のスパークプラグと同様に、端子金具と導電性ガラスシール層との接合力が高められ、ひいては衝撲等が加わった場合に、端子金具の脱落等の不具合を生じにくくすることができる。また、スパークプラグに高電圧が繰り返し印加されても、端子金具と導電性ガラスシール層との接合状態の劣化が生じにくく。上記酸化物層の形成により接合力が高められる理由としては、該酸化物層の形成により導電性ガラスシール層中のガラス材料部との間の濡れ性が改善されることが考えられる。また、形成される酸化物層は導電性又は半導体性なので、導電性ガラスシール層中の金属と端子金具との間の導通の確保も容易である。

【0014】上記酸化物層の厚さが0.1μm未満になると、端子金具の導電性ガラスシール層との接合力を高める効果が十分に得られなくなる場合がある。該酸化物層の厚さは、より望ましくは1μm以上とするのがよい。

【0015】酸化物層は、例えばNi系酸化物層とができる(請求項4)。ここで、「Ni系酸化物」とは、金属元素成分の主体がNiである酸化物をいい、例えばNiOを主体とするものである。NiOは半導体性であるため、これを主体とする酸化物層は導電性も比較的高く、また導電性ガラスシール層に含まれるガラス

成分との濡れ性も良好であることから、本発明に好適に使用できる。

【0016】端子金具は、例えば低炭素鋼等の芯材表面を、Niを主体に構成されるNi系金属層により被覆したものとして構成できる。なお、Ni系金属層は、電解メッキ等により形成されたNiメッキ層とすることができる。例えば前記各材質の金属層を形成する場合、NiないしNi合金で構成された端子金具は、これに対する当該金属層の密着性が良好となるので、本発明に好適に使用できる。一方、Ni系酸化物層を形成する場合は、Ni系金属層を適当な方法で酸化処理することにより、これを簡単に形成できる利点もある。

【0017】この場合、その具体的な形成方法としては、酸素含有雰囲気（例えば大気）中にて高温（例えば700°C以上）保持し、酸化物層を形成すべきNi系金属層の表面を高温酸化処理する方法、Ni系金属層の表面を高温（例えば700°C以上）の水蒸気と接触させる方法、あるいは陽極酸化法等がある。また、Ni系金属層の表面を各種酸化剤と接触させる方法も採用可能である。このような酸化剤としては、例えば、塩素、臭素等のハロゲンガスあるいはこれを溶解させた液体、硝酸、塩酸、塩素系オキソ酸（塩素酸あるいは過塩素酸など）等の酸類又はその水溶液、クロム酸もしくは重クロム酸又はそれらの塩類の水溶液、過マンガン酸又はその塩類の水溶液、過酸化水素などを例示できる。なお、これらの方法は2以上のものを組み合わせて用いてもよい。

【0018】なお、上記Ni系酸化物層に限らず、本発明で使用する酸化物層は、上記酸化処理で形成する方法の他に、高周波スパッタ法、反応性スパッタ法あるいはCVD法などの気相成膜法、さらには金属アルコキシドの加水分解等により含水酸化物ゾルを作り、これを塗布・乾燥後加熱して酸化物被膜を得るゾル・ゲル法等の採用も可能である。このような方法により、酸化インジウム（In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）、酸化スズ（SnO<sub>2</sub>）、酸化クロム（Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CrO<sub>2</sub>）、酸化バナジウム（V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、VO<sub>2</sub>）、酸化チタン（TiO<sub>2</sub>）等の各種導電性あるいは半導体性の酸化物層を形成することができる。

【0019】次に、請求項5のスパークプラグは、絶縁体の軸方向に形成された貫通孔に対し、その一方の端部側に端子金具が固定され、同じく他方の端部側に中心電極が固定されるとともに、該貫通孔内において端子金具と中心電極との間に導電性結合層が配置され、その導電性結合層は、少なくとも端子金具と接する側に形成される導電性ガラスシール層を含み、導電性ガラスシール層は金属とガラスの混合物にて構成されるとともに、Zn、Sb、Sn、Ag及びNiのうちの1種又は2種以上からなる補助金属成分を合計で0.1～1.0重量%含有する。

【0020】導電性ガラスシール層に上記組成範囲の補

助金属成分を含有させることにより、端子金具と導電性ガラスシール層との接着力が高められ、ひいては衝撃等が加わった場合に、端子金具の脱落等の不具合を生じにくくすることができる。なお、補助金属成分は、望ましくは合計で2～7重量%含有させるのがよい。

【0021】上記構成により、端子金具と導電性ガラスシール層との間の接合状態が改善される理由は次のように推測される。すなわち、導電性ガラスシール層は例えば、ガラス材料部を形成するガラス粉末と金属部を形成する金属粉末とを含有する混合粉末を、ホットプレス法（例えば温度800～1000°C）等により端子金具と一体焼成することにより形成できる。このとき、金属粉末として上記補助金属成分を含有する金属粉末を配合しておくことにより、例えばZn、Sb及びSnの比較的低融点の金属からなる成分を使用する場合は、焼成時にこれら成分が少なくとも部分的に溶融して液相が発生する。そして、この液相に基づく新たな金属層が導電性ガラスシール層と端子金具との間に形成されて、両者間の接合状態が高められることが考えられる。また、AgやNiはやや高融点であるが、焼成時においてこれら成分が端子金具の表層部側に拡散し、接合の密着性が高められることが考えられる。

【0022】この場合、前述の請求項1ないし3の構成（すなわち、端子金具側に前述の金属層あるいは酸化物層を形成する）を組み合わせることにより、端子金具と導電性ガラスシール層との接合力をさらに高めることができる。

【0023】導電性ガラスシール層中の上記補助金属成分の合計含有量が0.1重量%未満になると、該成分配合による接合性改善効果が顕著でなくなる。一方、1.0重量%を超えると、シール性が損なわれる場合がある。該合計含有量は、望ましくは2～7重量%とするのがよい。

【0024】なお、補助金属成分としてNiを含有する場合、該Ni成分は、Niを主成分とし、かつCr、B、Si、C、Fe、Pのうちの1種又は2種以上を含有するNi系ろう材粉末の形で配合することができる。この場合、導電性ガラスシール層には、Niを主成分とし、かつCr、B、Si、C、Fe、Pのうちの1種又は2種以上を含有するNi系金属相が形成されることがある。このようなNi系ろう材はNi単体金属よりも融点が低く、例えば前記焼成温度の近傍（800～1000°C）に固相線温度が存在する材質のものを用いることで、導電性ガラスシール層と端子金具との間の接合状態を一層良好なものとすることができる。

【0025】Niろう材としては、Niを主体として、例えば5～21重量%のCrと、2.5～4重量%のBと、3～11重量%のSiと、0.15重量%以下のCと、1～5重量%のFeと、9～13重量%のPとの少なくとも1種を含有するものを使用できる。

【0026】上記本発明のスパークプラグの各構成においては、導電性ガラスシール層と端子金具との間の接合力を顕著に高めることができる。例えば、端子金具の先端を導電性ガラスシール層中に没入させた形態でこれと接触させる構成においては、請求項8のように、その没入される先端部の外周面を実質的な平滑面（ただし、微視的な凹凸は生じてもよい）としても、導電性ガラスシール層との間の接合力を十分に確保することができるようになる。その結果、従来のスパークプラグのように、端子金具の該先端部にねじ加工あるいはローレット状の溝付け加工を施す必要がなくなり、その製造工程を簡略化することができる。また、先端部外周面を平滑に形成することで、絶縁体内面との隙間への導電性ガラスの充填がスムーズに進むので、良好な接合状態を得ることができる。

【0027】なお、端子金具の上記先端部外周面には、ねじ状部あるいはローレット状の溝部など、導電性ガラスシール層との間にかみ合いを生じさせるための凹凸を加工により形成するようにしてよい。このような凹凸の形成により、端子金具と導電性ガラスシール層との間の接合力をさらに高めることができる。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】以下、本発明のいくつかの実施の形態を図面を用いて説明する。図1に示す本発明の一例たる抵抗体入りスパークプラグ100は、筒状の主体金具1、先端部が突出するようにその主体金具1内に嵌め込まれた絶縁体2、先端部を突出させた状態で絶縁体2の内側に設けられた中心電極3、及び主体金具1に一端が結合され、他端側が中心電極3の先端と対向するように配置された接地電極4等を備えている。そして、接地電極4と中心電極3との間には火花放電ギャップgが形成されている。以下、中心電極3の軸線方向において火花放電ギャップgの形成される側を前方側、これと反対側を後方側とする。

【0029】主体金具1は炭素鋼等で形成され、図1に示すように、主体金具1の外周面には取付け用のねじ部7が形成されている。スパークプラグ100は、該ねじ部7により例えばガソリンエンジン（内燃機関）のシリンダヘッドに取り付けられる。そして、その状態で接地電極4と中心電極3との間に高圧を印加することにより、火花放電ギャップgに火花放電して、該エンジンの着火源としての役割を果たすこととなる。なお、ねじ部7の外径は、例えば14mmである。また、中心電極3を突出させている側の主体金具1の開口端から、絶縁体2の後端縁位置までの長さLは、例えば60mmである。また、中心電極3はインコネル（Inconel：商標名）等のNi合金で構成されている。さらに、絶縁体2はアルミナ等のセラミックス焼成体で構成されている。

【0030】上記スパークプラグ100において、絶縁体2の軸方向には貫通孔6が形成されており、その一方

の端部側に端子金具13が挿入・固定され、同じく他方の端部側に中心電極3が挿入・固定されている。また、該貫通孔6内において端子金具13と中心電極3との間に抵抗体15が配置されている。この抵抗体15の両端部は、導電性ガラスシール層16、17を介して中心電極3と端子金具13とにそれぞれ電気的に接続されている。これら導電性ガラスシール層16、17及び抵抗体15は、導電性結合層を形成するものである。なお、抵抗体15を省略し、端子金具13と中心電極3とを单一の導電性ガラスシール層で接合するようにしてもよい。また、抵抗体15を設ける場合、これと中心電極3との間の導電性ガラスシール層16を省略してもよい。

【0031】絶縁体2の貫通孔6は、中心電極3を挿通させる略円筒状の第一部6aと、その第一部6aの後方側（図面上方側）においてこれよりも大径に形成される略円筒状の第二部6bとを有する。端子金具13と抵抗体15とは第二部6b内に収容され、中心電極3は第一部6a内に挿通される。中心電極3の後端部には、その外周面から外向きに突出して電極固定用凸部3aが鈍状に形成されている。そして、上記貫通孔6の第一部6aと第二部6bとの間には、中心電極3の電極固定用凸部3aを受けるための凸部受け面20が一パ面あるいはアール面状に形成されている。

【0032】端子金具13は低炭素鋼等で構成され、表面には防食のためのNiメッキ層（層厚：例えば5μm）13d（図2）が形成されたものである。そして、該端子金具13は、シール部13c（先端部）と、絶縁体2の後端縁より突出する端子部13aと、端子部13aとシール部13cとを接続する棒状部13bとを有する。シール部13cは軸方向に長い円筒状に形成され、その外周面は平滑に仕上げられるとともに、導電性ガラスシール層17中に没入する形で配置され、貫通孔6の内面との間を該シール層17によりシールされる。なお、シール部13cの外周面と貫通孔6の内面との間のクリアランスは0.1～0.5mm程度である。

【0033】また、導電性ガラスシール層16、17は、Cu及びFe等の金属成分の1種又は2種以上を主体とする金属粉末を混合したガラスにより構成され、その金属含有量が35～70重量%とされる。なお、該導電性ガラスシール層16、17には、必要に応じてTiO<sub>2</sub>等の半導体性の無機化合物粉末を適量配合することができる。

【0034】図2に示すように、端子金具13のシール部13cの表面、例えば外周面及び先端面には、前記したNiメッキ層13dの外側を覆う形で、Zn、Sn、Pb、Rh、Pd、Pt、Cu、Au、Sb及びAgの1種又は2種以上を主体とする金属により構成される金属層40で覆われている。そして、該シール部13cは、この金属層40を介して導電性ガラスシール層17と電気的に接合されている。金属層40は例えば電解メ

ッキや無電解メッキ等の化学メッキ法により形成され、その厚さは0.1μm以上、望ましくは1μm以上とされる（なお、図2では、Niメッキ層13d及び金属層40の厚さは誇張して描いている）。

【0035】また、抵抗体15は、ガラス粉末、セラミック粉末、金属粉末（Zn、Sb、Sn、Ag及びNiの1種又は2種以上を主体とするもの）、非金属導電物質粉末（例えば無定形カーボンないしグラファイト）及び有機バインダ等を所定量配合し、ホットプレス等の公知の手法により焼結して製造されるものである。

【0036】抵抗体入りスパークプラグ100において、絶縁体2に対する中心電極3と端子金具13との組付け、及び抵抗体15と導電性ガラスシール層16、17との形成は以下のようにして行うことができる。まず、図3(a)に示すように、絶縁体2の貫通孔6に対し、その第一部分6aに中心電極3を挿入した後、

(b)に示すように、第二部分6bに導電性ガラス粉末Hを充填する。なお、導電性ガラス粉末Hは、ガラス粉末と金属粉末との混合物として構成されるものであり、金属粉末はCu及びFe等の金属成分の1種又は2種以上を主体とするものである。また、ガラス粉末と金属粉末との合計に対する金属粉末の重量比率は35～70重量%とされる。

【0037】そして、(c)に示すように、第二部分6b内に押さえ棒28を挿入して充填した粉末Hを予備圧縮し、導電性ガラス粉末層26を形成する。次いで、抵抗体原料粉末を充填して予備圧縮を行い、さらに導電性ガラス粉末を充填して予備圧縮を行うことにより、図3(d)に示すように、貫通孔6の第二部分6b内には、中心電極3側（下側）から導電性ガラス粉末層26、抵抗体原料粉末層25及び導電性ガラス粉末層27が積層された状態となる。

【0038】そして、図4(a)に示すように、この状態で全体を炉F内に挿入してガラス軟化点以上である800～1000°Cに加熱し、その後、貫通孔6内に端子金具13（シール部13cの表面に、金属層40を予め形成しておいたもの）を、中心電極3と反対側から圧入して積層状態の各層26、25、27を軸方向に加圧してホットプレス処理する。これにより、図4(b)に示すように、各層は圧縮・焼結されてそれぞれ導電性ガラスシール層16、抵抗体15及び導電性ガラスシール層17となる。このとき、シール部13cは軟化した導電性ガラス粉末層27内に圧入され、金属層40を介して導電性ガラスシール層17と接合されることとなる。

【0039】図2に示すように、シール部13cの導電性ガラスシール層17との接触面に前述の金属層40を形成することで、端子金具13（シール部13c）と導電性ガラスシール層17との接合力が高められ、ひいては衝撃等が加わった場合に、端子金具13の脱落等の不具合を生じにくくすることができる。また、スパークブ

ラグ100に高電圧が繰り返し印加されても、端子金具13と導電性ガラスシール層17との接合状態の劣化が生じにくい。

【0040】また、シール部13cの外周面を平滑に仕上げてもガラスシール層17との接合力が十分に確保されるので、従来のスパークプラグのように該シール部13cにねじ状部やローレット状の溝部等を形成する必要がなくなり、製造工程の簡略化を図ることができる。さらに、シール部13cの外周面にねじ状部等を形成せず、これを平滑に仕上げることで、絶縁体の貫通孔6の内面とシール部13cの外周との隙間には、導電性ガラスを却ってスムーズに充填できるようになり、該隙間に気泡等が残留しにくくなるので、これも良好な接合状態を得る上で有利な効果をもたらす。

【0041】ただし、図5に示すように、シール部13cには必要に応じ、導電性ガラスシール層17との間にかみ合いを生じさせるための凹凸として、従来のスパークプラグと同様のねじ状部13sを加工により形成するようとしてもよい。このように凹凸を形成すれば、いわゆるアンカー効果により端子金具13と導電性ガラスシール層17との間の接合力をさらに高めることができる場合がある。また、凹凸として、ねじ状部13sに代えてローレット状の溝部（例えば、シール部13cの軸線に沿う溝部を周方向に所定の間隔で複数形成する形態）を形成するようとしてもよい。

【0042】なお、図1に示すスパークプラグ100において、図2の金属層40に代えて、図6に示すNi系酸化物層41を形成してもよい（なお、図6では、Niメッキ層13d及びNi系酸化物層41の厚さは誇張して描いている）。該Ni系酸化物層41は、例えばシール部13cのNiメッキ層13dの表面を、酸素含有雰囲気（例えば大気）中にて700°C以上で高温酸化処理する方法、700°C以上の水蒸気と接触させる方法、前述の各種酸化剤と接触させる方法、さらには陽極酸化法等により、厚さ0.1μm以上（望ましくは1μm以上）に形成される。

【0043】また、図2、図5及び図6の構成において導電性ガラスシール層17には、Zn、Sb、Sn、Ag及びNiのうちの1種又は2種以上からなる補助金属成分を合計で、0.1～10重量%（望ましくは2～7重量%）含有させることも可能である。これにより、端子金具13と導電性ガラスシール層17との接合力をさらに高めることができる。この場合、図2、図5、図6においてシール部13cに対し、金属層40あるいは酸化物層41を形成しない構成とすることもできる。

【0044】

【実施例】（実施例1）組成Cu-Sn重量%Feの金属粉末（平均粒径30μm）とガラス粉末（平均粒径150μm）とを、金属粉末の含有量が約50重量%となるように混合して、導電性ガラス粉末を用意した。な

お、ガラス粉末の材質は、 $\text{SiO}_2$ を60重量%、 $\text{B}_2\text{O}_5$ を30重量%、 $\text{Na}_2\text{O}$ を5重量%、及び $\text{BaO}$ を5重量%配合・溶解して得られるホウケイ酸ソーダガラスであり、その軟化温度は750°Cであった。

【0045】他方、抵抗体原料粉末は以下のようにして調製した。まず、微粒ガラス粉末（平均粒径80 $\mu\text{m}$ ）を30重量%、セラミック粉末としての $\text{ZrO}_2$ （平均粒径3 $\mu\text{m}$ ）を60重量%、金属粉末としての $\text{Al}$ 粉末（平均粒径20～50 $\mu\text{m}$ ）を1重量%、非金属導電材料粉末としてのカーボンブラックを6重量%、及び有機バインダとしてのデキストリンを3重量%配合し、水を溶媒としてポールミルにより湿式混合し、その後これを乾燥した予備素材を調製した。そして、これに粗粒ガラス粉末（平均粒径250 $\mu\text{m}$ ）を、上記予備素材100重量部に対して400重量部配合し、抵抗体原料粉末を得た。なお、ガラス粉末の材質は、 $\text{SiO}_2$ を50重量%、 $\text{B}_2\text{O}_5$ を29重量%、 $\text{Li}_2\text{O}$ を4重量%、及び $\text{BaO}$ を17重量%配合・溶解して得られるホウケイ酸リチウムガラスであり、その軟化温度は585°Cであった。

【0046】次いで、上記導電性ガラス粉末及び抵抗体組成物粉末を用いて図3及び図4に示す方法により、図1に示す抵抗体入りスパークプラグ100のサンプルを各種作製した。なお、絶縁体2の貫通孔6の第二部分6bの内径は4.0mmであり、導電性ガラス粉末層26を形成するための導電性ガラス粉末の充填量は0.15g、抵抗体原料粉末の充填量は0.40g、及び導電性ガラス粉末層27を形成するための導電性ガラス粉末の充填量は0.15gとし、ホットプレス処理の加熱温度は900°C、加圧力は100kg/cm<sup>2</sup>とした。

【0047】ここで、端子金具13は、表面に電解Niメッキ層13dを膜厚5 $\mu\text{m}$ にて形成した低炭素鋼製のものを使用した。そのシール部13cは外径約3.5mm、長さ約3.5mmの円柱状とし、外周面は電解Niメッキ層13d形成後における表面粗度が、約6 $\mu\text{mRa}$ （中心線平均粗さ）となる平滑仕上げとした。また、絶縁体2の貫通孔6の内面とシール部13cの外周面との間のクリアランスは約0.2mmとした。

【0048】そして、シール部13cの電解Niメッキ層13dの表面には、Ni系酸化物層41（図6）、及びZn、Sn、半田（Sn-10重量%Pb合金）、R

12

h、Pd、Pt、Cu、Au、Sb、Agの各種金属層40（図2）を各種厚さで形成した（サンプル番号1～28）。なお、Ni系酸化物層は、シール部13cの電解Niメッキ層13dの表面を、900°Cの水蒸気と1～2時間接触させることにより形成し、その膜厚は走査型電子顕微鏡（SEM）による断面観察により測定した。なお、形成されたNi系酸化物層をX線回折により同定したところ、酸化Ni(II)（NiO）を主体とするものであることがわかった。また、金属層は電解メッキ法により形成し、その膜厚は蛍光X線膜厚計又はマイクロメータにより測定した。なお、サンプル毎の金属膜/酸化物膜の種別及び膜厚を表1に示している。

【0049】他方、中心電極3は、Ni合金（インコネル600、概略組成：Ni75.8重量%、Cr15.5重量%、Fe8重量%、Mn0.5重量%、Si0.2重量%）製のものを使用した。なお、比較例1として、シール部13cに金属層及びNi系酸化物層を形成しなかったスパークプラグも作製した（サンプル番号29）。

【0050】こうして得られたスパークプラグの各サンプルに対し、シール部13cと導電性ガラスシール層17との接合の固着力を次の方法により評価した。すなわち、各スパークプラグサンプルに対し、JIS：B8031に規定された耐衝撃試験を、振動振幅22mm、衝撃回数400回/分の条件で10分及び30分行い、試験後のスパークプラグの抵抗値変化を測定した。この場合、シール部13cと導電性ガラスシール層17との接合の固着力が小さいと、衝撃による層間剥離等により抵抗値増加を生ずることとなる。そして、判定条件は、抵抗値増加率が5%未満のものを優（◎）、5～10%のものを良（○）、10～15%のものを可（△）、15%以上のものを不可（×）として判定した。また、焼け締まり状態の評価は、抵抗体組成物を所定形状に切り出して焼け締まり判定用試料を作製し、その断面を光学顕微鏡（倍率20倍）により観察するとともに、相当量の気孔が観察され、少量の水を滴下したとき瞬時に吸収するものを焼け締まり不良（×）、気孔が殆ど観察されず、吸水しないものを焼け締まり良（）として判定した。以上の結果を表1に示す。

【0051】  
【表1】

	端子表面処理	層厚 (μm)	耐衝撃評価		焼き締り	総合
			10分	30分		
1	酸化被膜	0.05	○	△	○	△
2	酸化被膜	0.1	○	○	○	○
3	酸化被膜	2	○	○	○	○
4	酸化被膜	10	○	○	○	○
5	Znメッキ	0.03	○	△	○	△
6	Znメッキ	0.1	○	○	○	○
7	Znメッキ	1	○	○	○	○
8	Znメッキ	20	○	○	○	○
9	はんだ (Pb)	0.5	○	○	○	○
10	はんだ (Pb)	5	○	○	○	○
11	Snメッキ	0.1	○	○	○	○
12	Snメッキ	10	○	○	○	○
13	Rhメッキ	0.1	○	○	○	○
14	Rhメッキ	0.5	○	○	○	○
15	Pdメッキ	0.2	○	○	○	○
16	Pdメッキ	3	○	○	○	○
17	Ptメッキ	0.05	○	△	○	△
18	Ptメッキ	0.1	○	○	○	○
19	Ptメッキ	1	○	○	○	○
20	Ptメッキ	20	○	○	○	○
21	Cuメッキ	0.5	○	○	○	○
22	Cuメッキ	10	○	○	○	○
23	Auメッキ	0.1	○	○	○	○
24	Auメッキ	2	○	○	○	○
25	Sbメッキ	0.1	○	○	○	○
26	Sbメッキ	20	○	○	○	○
27	Agメッキ	0.05	○	△	○	△
28	Agメッキ	20	○	○	○	○
29*	無し	-	○	×	○	×

\*は本発明の範囲外であることを示す

【0052】このように、端子金具13のシール部13cにNi系酸化物層41あるいは金属層40を形成した本発明のスパークプラグ（サンプル番号1～28）は、Ni系酸化物層あるいは金属層を形成しない比較例のスパークプラグ（サンプル番号29）と比べて耐衝撃試験後の抵抗値増加率が小さく、シール部13cと導電性ガラスシール層17との接着力に優れていることがわかる。

【0053】（実施例2）金属粉末とガラス粉末（平均粒径150μm）と、金属粉末の含有量が約50重量%となるように混合して、導電性ガラス粉末を用意した。ただし、金属粉末は、Sn、Zn、Sb及びAgの各補助金属成分源としての粉末（平均粒径20～50μm：以下、補助金属粉末という）の配合量を0.01～50重量%とし、また補助金属粉末の配合量が50重量%未満の場合には残部をなす金属Cu粉末（平均粒径30μm）を配合した。なお、ガラス粉末の材質は実施例1と同様である。他方、抵抗体原料粉末も実施例1と同様に調製した。

【0054】次いで、上記各種導電性ガラス粉末と抵抗体組成物粉末を用いて図3及び図4に示す方法により、

30 図1に示す抵抗体入りスパークプラグ100のサンプルを各種作製した（サンプル番号101～120）。なお、絶縁体2の貫通孔6の第二部分6bの内径は4.0mmであり、導電性ガラス粉末層26を形成するための導電性ガラス粉末の充填量は0.15g、抵抗体原料粉末の充填量は0.40g、及び導電性ガラス粉末層27を形成するための導電性ガラス粉末の充填量は0.15gとし、ホットプレス処理の加熱温度は900℃、加圧力は100kg/cm<sup>2</sup>とした。

40 【0055】なお、端子金具13は、表面に電解Niメッキ層13dを膜厚5μmにて形成した低炭素鋼製のものを使用した。そのシール部13cは外径約3.5mm、長さ約35mmの円柱状とし、外周面は電解Niメッキ層13d形成後における表面粗度が、約6μmRa（中心線平均粗さ）となる平滑仕上げとした。また、絶縁体2の貫通孔6の内面とシール部13cの外周面との間のクリアランスは約0.2mmとした。

【0056】こうして得られたスパークプラグの各サンプルに対し、シール部13cと導電性ガラスシール層17との接合の固着力及び焼け締まりを実施例1と同様に評価した。また、その評価後において、導電性ガラスシ

ール層17中の補助金属成分(Sn、Zn、Sb、Ag)の含有量をICP分析により求めた。以上の結果を表2に示す。

【0057】

【表2】

	添加金属	添加量(wt%)	耐衝撃評価		焼き締り	総合
			10分	30分		
101	Sn	0.1	○	○	○	○
102	Sn	2	○	○	○	○
103	Sn	10	○	○	○	○
104*	Zn	0.01	○	×	○	×
105	Zn	0.1	○	○	○	○
106	Zn	1	○	○	○	○
107	Zn	10	○	○	○	○
108*	Zn	15	○	○	×	×
109*	Zn	30	○	×	×	×
110*	Sb	0.02	○	×	○	×
111	Sb	0.3	○	○	○	○
112	Sb	5	○	○	○	○
113*	Sb	20	○	×	×	×
114*	Ag	0.01	○	×	○	×
115	Ag	0.5	○	○	○	○
116	Ag	2	○	○	○	○
117	Ag	10	○	○	○	○
118*	Ag	12	○	○	×	×
119*	Ag	20	○	×	×	×
120*	Ag	50	○	×	×	×

\*は本発明の範囲外であることを示す

【0058】このように、導電性ガラスシール層17中に補助金属成分を0.1~10重量%の割合で配合した本発明のスパークプラグは、これを配合しない比較例のスパークプラグ(実施例1:サンプル番号29)と比べて耐衝撃試験後の抵抗値増加率が小さく、シール部13cと導電性ガラスシール層17との接合力に優れていることがわかる。他方、補助金属成分の含有量が0.1重量%未満となるもの(サンプル番号104、110、114)は抵抗値増加率が大きく、上記固着力が不十分となっていることがわかる。また、補助金属成分の含有量が10重量%を超えるもの(サンプル番号108、109、113、118~120)は、焼け締まり不良あるいは接合力不足の不具合を生じていることがわかる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のスパークプラグの一実施例を示す正面断面図。

【図2】図1の要部を示す正面断面図。

【図3】図1のスパークプラグの製造工程を示す説明図。

【図4】図3に続く説明図。

【図5】本発明のスパークプラグの別の実施例の要部を示す正面断面図。

【図6】本発明のスパークプラグのさらに別の実施例の要部を示す正面断面図。

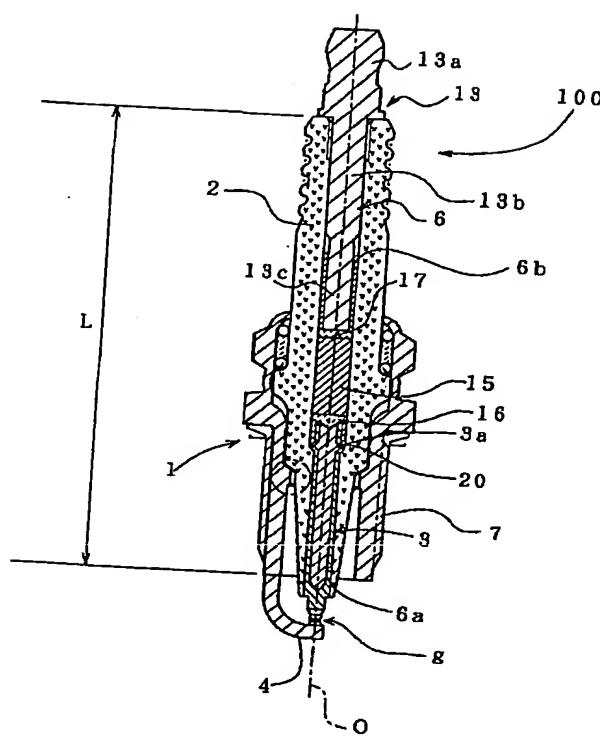
## 30 【符号の説明】

- 1 主体金具
- 2 絶縁体
- 3 中心電極
- 4 接地電極
- 6 貫通孔
- 13 端子金具
- 13c シール部(先端部)
- 15 抵抗体(導電性結合層)
- 16 導電性ガラスシール層(導電性結合層)
- 40 17 導電性ガラスシール層(導電性結合層)
- 40 金属層
- 41 Ni系酸化物層
- 100 スパークプラグ

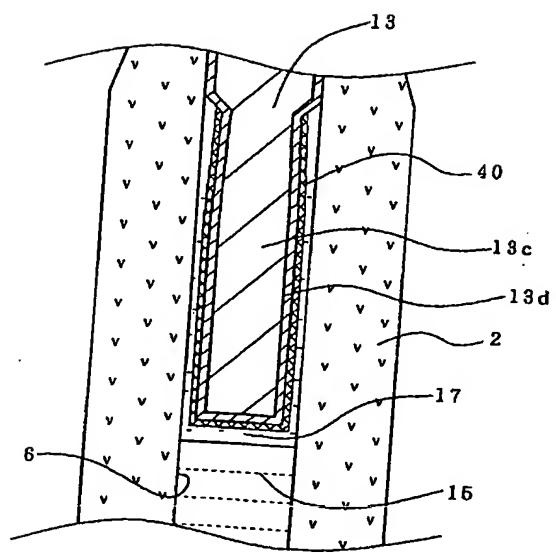
(10)

特開平11-339925

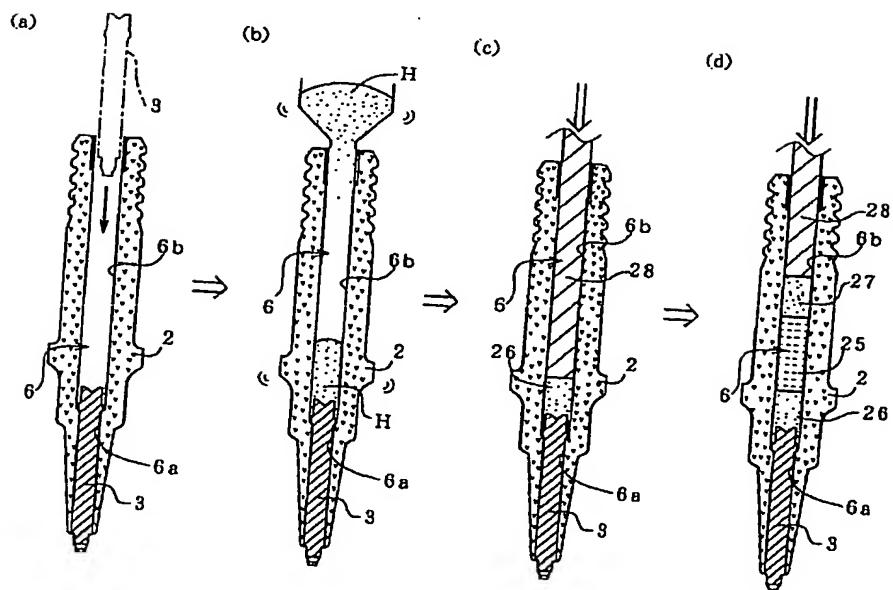
【図1】



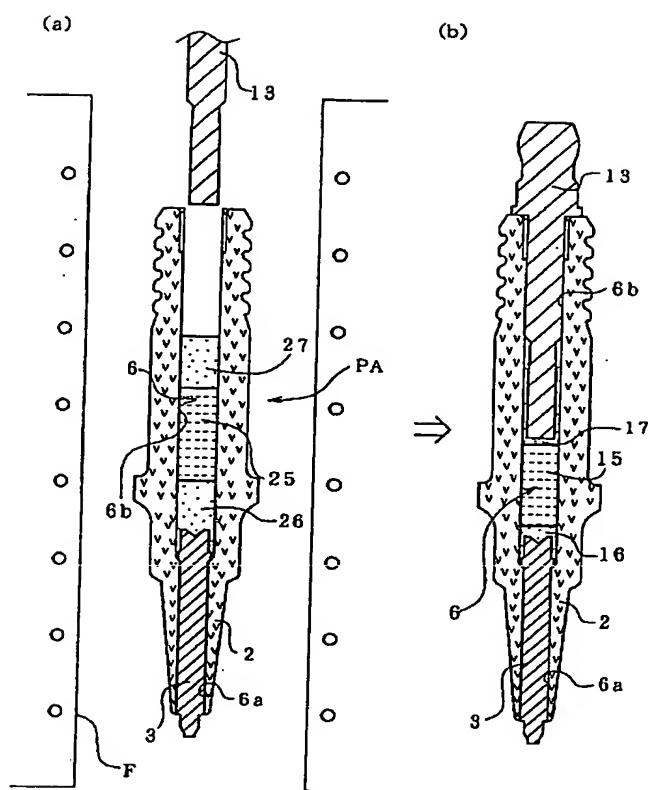
【図2】



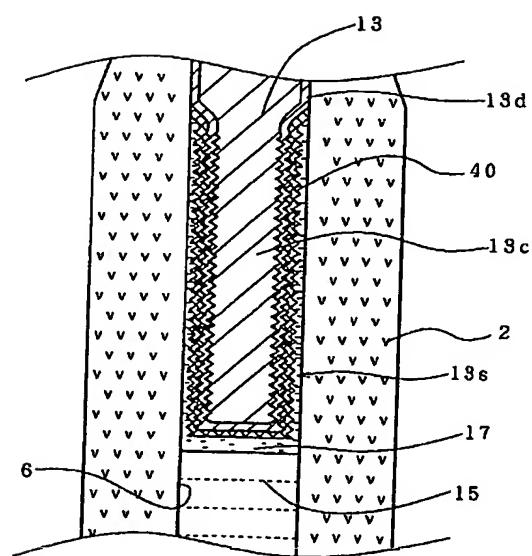
【図3】



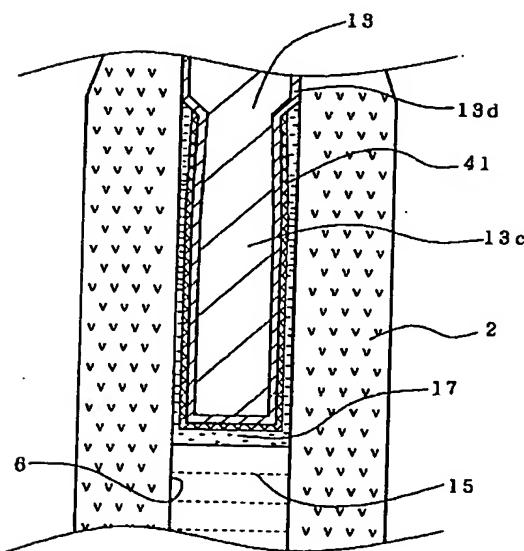
【図4】



【図5】



【図6】



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**  
As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox